

## MANUFACTURE OF MASK

Patent Number: JP60016422  
Publication date: 1985-01-28  
Inventor(s): NAKADA HIDEFUMI; others: 02  
Applicant(s):: MITSUBISHI DENKI KK  
Requested Patent: ☐ JP60016422  
Application Number: JP19830221102 19831122  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/30 ; G03F1/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP1299643C, JP60018139B

### Abstract

**PURPOSE:** To easily obtain a photomask by depositing Cr film or oxide Cr film on a glass substrate, implanting a metal ion thereto, selectively covering it with resist film and removing, by the etching, the Cr film located under the film due to the hydrogen generated by the resister film exposed to the gas plasma.

**CONSTITUTION:** A Cr film or Cr oxide film 2 is deposited on a glass substrate 1, an implanted region 3 is formed by implanting a metal ion such as W, Mo, Fe, Cu to such film, and a resist film 4 is provided thereon with the specified interval. The entire part is then exposed to gas plasma and the film 4 is decomposed. The hydrogen, carbon monoxide generated react with the 2 and region 3 and the etching is promoted from the periphery of film 4. The region 3 under the film 4 and the film 2 are all removed as explained above and the photomask of the desired shape consisting of the film 2 is obtained on the substrate 1. The inverse etching is thus carried out and thereby resist film removing process is eliminated.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—16422

① Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 L 21/30  
G 03 F 1/00

識別記号

庁内整理番号  
Z 6603—5F  
7447—2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月28日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

## ④ マスク製作方法

豊中市蜷池北町3—2—15誠ビル203号

⑪ 特 願 昭58—221102

⑯ 発 明 者 加藤忠雄

⑫ 出 願 昭53(1978)1月13日

宝塚市光ヶ丘2丁目7番18号

⑬ 特 願 昭53—3129の分割

⑰ 出 願 人 三菱電機株式会社

⑭ 発 明 者 中田秀文

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

伊丹市瑞原4丁目1番地三菱電機株式会社LSI開発センタ内

⑱ 代 理 人 弁理士 大岩増雄 外2名

⑮ 発 明 者 渡壁弥一郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

マスク製作方法

## 2. 特許請求の範囲

ガラス基板の上にスパッタ又は蒸着法によりクロム膜又は酸化クロム膜を形成する工程と、上記クロム膜又は酸化クロム膜に金属イオンを注入してイオン注入の領域を形成する工程と、上記イオン注入の領域上にレジストを塗布した後又線又は電子線を照射し現像によりパターンを形成する工程と、ガスプラズマによって上記レジストを塗布した領域の上記クロム膜又は酸化クロム膜を除去する工程とを備えたことを特徴とするマスク製作方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、主に半導体装置の製造工程において用いられるフォトマスクであるクロムマスクの製作方法に関する。

〔従来技術〕

近年半導体装置、特に微細パターンを要する半導体装置の製造において、写真製版工程で使用されるフォトマスク材料としてのクロムプレートは、従来のエマルジョンマスクに比較して寿命、微細パターンの可能性等の点において多くの利点を有する。このようなクロムプレートは、透明なガラス基板上にスパッタ法又は蒸着法等によりクロム膜を500～1000Å程度の厚さに形成したものである。このクロムプレートは、更にその上にOMR、KTR、AZ等のフォトレジスト又はPMMA（ポリメチルメタクリレート）、PBG（ポリブデンスルフォン）、COP（メタクリル酸グリンジルーアクリル酸エチル共重合体）等の電子線用レジストを塗布し、所望のパターンを光又は電子線により照射してフォトマスクを製作する。パターンを形成するとき、クロム膜のエッチングには、従来、硝酸第2セリウムアンモニウム〔Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>〕と、過塩素酸〔HClO<sub>4</sub>〕との混合水溶液等による即ち薬品によるウェットケミカルエッチングが適用されていたが、近年、ガスプラズマ又は反応性

特開昭60-16422(2)

スパッタを利用したドライエッチング技術が開発されたため、この技術によるエッチングも適用されるようになった。

ところで、クロム膜のドライエッチングは、主に塩素などのハロゲン元素と酸素とを含んだ混合ガスをグロー放電させることによって、 $\text{Cr} + 2\text{O} + 2\text{Cl} \rightarrow \text{CrO}_2\text{Cl}_2$ と推測される反応によって達成される。

このようなクロム膜のエッチング即ちドライエッチングが盛んに利用されるようになった理由は、超ミクロの製造で微細加工が必要とされるようになったところにある。つまり、ウェットエッチングでは、半導体装置の基板とレジストとの接着性が問題となり、パターンの微細化が困難となるためである。

クロム膜のマスクを製作する際、従来はマスクの使用目的に応じて、ポジ型レジストとネガ型レジストを使い分けている。しかし、このような使い分けによって製作工程が煩雑となり、レジスタの使い分けを誤る危険も少なくなかった。このた

め、現象、エッチング等の各処理工程を分ける必要が生じ、マスク製作工程の煩雑化を招く結果となっていた。

この場合、クロム膜のドライエッチングにおけるエッチングスピードは、クロム膜に含まれる不純物、例えば酸素不純物に大きく関連していることが知られている。この不純物は、タングステン、モリブデン等の金属の不純物であってもよく、これによって更にエッチングスピードが変化することがわかった。このような不純物は、蒸着工程においてヒータの材質等によってもたらされたものと思われる。オージェ分析によると、クロムに対してタングステン、モリブデン等が1/10〜1/5の割合で混入された場合には、クロム膜のエッチングスピードが極端に低下することがわかった。

#### 〔発明の概要〕

本発明は、前述の事実に着目して従来技術の改良を行なうものであり、本発明のマスク製作方法は、ガラス基板の上に形成されたクロム膜又は酸化クロム膜上に金属イオンを注入したイオン注入

領域を形成し、この上にレジストを塗布した後パターンをX線又は電子線の照射によって形成し、ガスプラズマにより上記レジストを塗布した領域の上記クロム膜又は酸化クロム膜を除去することにより、製作方法が簡単なマスク製作方法を提供することを目的とするものである。

#### 〔発明の実施例〕

以下、この発明の一実施例を図面に基づいて詳細に説明する。

図において、ガラス基板(1)の上にスパッタ又は蒸着法により、酸化クロム膜(2)を被着形成する。次に、この酸化クロム膜(2)に対してイオン注入技術により、タングステン、モリブデン、鉄、銅等の金属イオンを注入して図(3)に示すようにイオン注入領域(3)を形成する。このイオン注入領域(3)の上にレジスト膜(4)を図(3)に示すように選択的に形成する。このレジスト膜(4)は、例えばポジ型のAZ1850、ネガ型のOMR、ETFR あるいは最近のパターン微細化の点で注目されているPMR、PBR等の電子線用ポジ型レジスト、あるいは

COF等の電子線用ネガ型レジストである。そして、この基板に対してガスプラズマによるエッチングを行なう。このエッチングにおいては、レジスト膜(4)が分解して、例えば水素、一酸化炭素等を生成し、酸化クロム膜(2)及びイオン注入領域(3)と反応することによってレジスト膜(4)の周辺からエッチングが進行する。これによって、図(4)に示すような基板が形成され、更にエッチングが進行すると、最終的には、図(4)に示すように、レジスト膜(4)で覆われていた部分の酸化クロム膜(2)及びイオン注入領域(3)が全て除去された基板を得る。

このようにして、レジスト膜(4)で覆われていた部分の酸化クロム膜(2)及びイオン注入領域(3)がエッチングされる理由は、十分に説明されてはいない。しかし、前述のように、レジスト膜(4)がガスプラズマ中で分解し、これによって生成された水素及び一酸化炭素等の物質がタングステン等を含む酸化クロム膜(2)及びイオン注入領域(3)と反応し、更にこれに対してガスプラズマ中のハロゲン元素等と反応してエッチングが進むものと推測されて

いる。

特開昭60-16422(3)

なお、上述の実施例では酸化クロム膜について説明したが、これがクロム膜であっても同様である。

#### 〔発明の効果〕

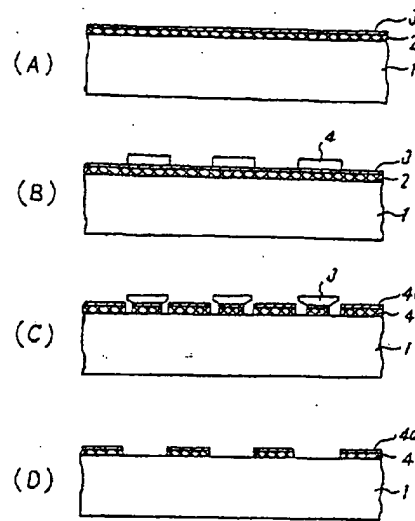
本発明は、タングステン、モリブデン等の金属イオンを注入した酸化クロムを用いることによって、レジストで覆われている領域をエッチングする反転エッチングができるので、本発明によればレジスト膜を除去する工程を省略できるので、マスク製作工程を簡略化することができる。

#### 6 図面の簡単な説明

図は酸化クロム膜を用いたいわゆる反転エッチングの各工程における基板の断面図である。

(1)…ガラス基板、(2)…酸化クロム膜、(3)…イオン注入領域、(4)…レジスト。

代理人 大岩増雄



#### 手続補正書(方式)

昭和59年6月20日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭58-221102号

2. 発明の名称

マスク製作方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名称 (601)三菱電機株式会社  
代表者 片山仁八郎

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
氏名 (7375)弁理士 大岩増雄  
(通称 53(213)3421特許部)

5. 補正命令の日付 昭和59年5月29日

#### 6. 補正の対象

図面、明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面の簡単な説明の欄

#### 7. 補正の内容

(1) 図面を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第5頁第14行目に「図(A)」とあるのを「第1図」と補正する。

(3) 明細書第5頁第16行目に「図(B)」とあるのを「第2図」と補正する。

(4) 明細書第6頁第7行目に「図(C)」とあるのを「第3図」と補正する。

(5) 明細書第6頁第9行目に「図(D)」とあるのを「第4図」と補正する。

(6) 明細書第7頁第12行目乃至同頁第18行目に「図は…断面図である。」とあるのを「第1図乃至第4図は本発明に係るマスク製作方法の各工程における基板の断面図である。」

以上

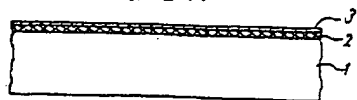


方式  
審査



特開昭60-16422(4)

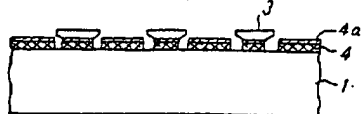
第1図



第2図



第3図



第4図

